

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 11 月 7 日 (07.11.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/089236 A1

(51) 国際特許分類: H01M 4/62, 10/40, 4/04  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/04005  
(22) 国際出願日: 2002 年 4 月 22 日 (22.04.2002)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2001-125477 2001 年 4 月 24 日 (24.04.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市  
大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇賀治 正  
弥 (UGAJI, Masaya) [JP/JP]; 〒572-0802 大阪府 寝

屋川市 打上 9 1 9 - 1 A 1 1 0 7 Osaka (JP). 岩本  
和也 (IWAMOTO, Kazuya) [JP/JP]; 〒593-8304 大阪  
府 堺市 家原寺町 2 丁 1 9 番 2 0 号 Osaka (JP). 伊  
藤 修二 (ITO, Shuji) [JP/JP]; 〒631-0001 奈良県 奈  
良市 北登美ヶ丘 5 - 1 1 - 2 Nara (JP). 美濃 辰治  
(MINO, Shinji) [JP/JP]; 〒567-0036 大阪府 茨木市 上  
穂積 1 丁目 2 - 1 4 - 4 0 2 Osaka (JP). 松田 宏夢  
(MATSUDA, Hiromu) [JP/JP]; 〒666-0261 兵庫県 川辺  
郡猪名川町 松尾台 2 - 1 - 1 1 L 2 0 9 Hyogo (JP).  
樋口 洋 (HIGUCHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒610-0353 京都  
府 京田辺市 松井ヶ丘 1 - 9 - 1 7 Kyoto (JP).

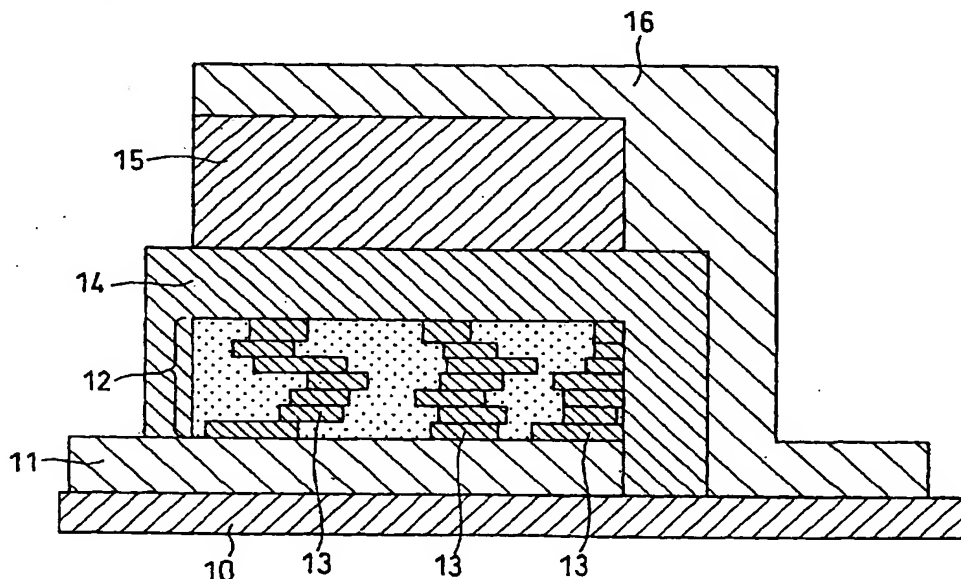
(74) 代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041  
大阪府 大阪市 中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本  
ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY CELL AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 二次電池とその製造方法



(57) Abstract: A secondary cell comprising a substrate, a first collector, a first electrode, a solid electrolyte, a second electrode, and a second collector. On the substrate, the first collector serving as the collector of the first electrode is arranged. On the first collector, the first electrode is arranged. On the first electrode, the solid electrolyte is arranged. On the solid electrolyte, the second electrode is arranged. On the second electrode, the second collector serving as the collector of the second electrode is arranged. At least one electrode selected from a group consisting of the first electrode and the second electrode contains at least one material selected from a group consisting of an ion conductive material and an electron conductive material.

[続葉有]

WO 02/089236 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

基板、第1集電体、第1電極、固体電解質、第2電極および第2集電体からなり、前記基板上には、前記第1電極の集電体となる前記第1集電体が設けられており、前記第1集電体上には、前記第1電極が設けられており、前記第1電極上には、前記固体電解質が設けられており、前記固体電解質上には、前記第2電極が設けられており、前記第2電極上には、前記第2電極の集電体となる前記第2集電体が設けられており、前記第1電極および前記第2電極よりなる群から選ばれた少なくとも1つの電極が、イオン伝導性材料および電子伝導性材料よりなる群から選ばれた少なくとも1種の材料を含む二次電池。

## 明 細 書

## 二次電池とその製造方法

## 技術分野

本発明は、二次電池に関し、特に固体電解質を用いた全固体型薄膜リチウム二次電池とその製造方法に関する。

## 背景技術

近年、パーソナルコンピュータ・携帯電話等のポータブル機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム二次電池は、リチウムが小さな原子量を持ちかつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。

一方、これらの用途に用いられる電池は、電解質に液体を使用しているため、電解質の漏液等の問題を完全になくすことはできない。こうした問題を解決し、電池の信頼性を高めるため、また、素子を小型・薄型化するためにも、液体電解質を固体電解質に代えて、電池を全固体型にする試みが各方面でなされている。

特にリチウム二次電池の場合、そのエネルギー密度の高さのために、電池に異常が生じた際には電池が加熱する恐れがある。そこで、電池の安全性を確保するために、不燃性の固体材料で構成される固体電解質を用いた全固体型リチウム二次電池の開発が望まれている。このような電池に用いられる固体電解質としては、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、これらの誘導体などが知られている。

また、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 等のリチウム

イオン伝導性硫化物からなるガラス状固体電解質も知られている。さらに、これらのガラスにLiIなどのハロゲン化リチウム、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ などのリチウム酸素酸塩等をドーブしたリチウムイオン伝導性固体電解質も知られている。これらは $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ の高いイオン伝導性を有することから、その物性を中心とした研究が行われている。

例えば、特開平10-284130号公報に示されているように、固体電解質を用いた全固体型薄膜リチウム二次電池は、小型・薄膜化が可能であり、かつ、安全性にも優れている。

しかしながら、従来のような薄膜形成プロセスで製造される薄膜電極からなる二次電池、特に全固体型薄膜リチウム二次電池では、電極の厚さが $1 \mu\text{m}$ 以下と薄いため、電池容量が小さく、機器が必要とする容量を十分に満たすことができていない。

また、薄膜電極の厚さを増加させて、電池容量を確保しようとしても、機器が必要とする十分な充放電特性が得られない。なぜなら、電極の厚さを増加させると、その厚さの増加に伴って充放電特性が低下していくためである。

従って、電池容量と充放電特性の両方を満足する二次電池、特に全固体型薄膜リチウム二次電池は、未だ得られていない。

## 発明の開示

本発明の目的は、二次電池、特に全固体型薄膜リチウム二次電池において、充放電特性を損なうことなく薄膜電極の厚さを増加させることにより、電池容量を大幅に大きくした二次電池を提供することである。

以上の課題を解決するために、本発明の二次電池は、基板、第1集電体、第1電極、固体電解質、第2電極および第2集電体からなり、基板上には、第1電極の集電体となる第1集電体が設けられており、第1集

電体上には、第1電極が設けられており、第1電極上には、固体電解質が設けられており、固体電解質上には、第2電極が設けられており、第2電極上には、第2電極の集電体となる第2集電体が設けられており、第1電極および第2電極よりなる群から選ばれた少なくとも1つの電極は、イオン伝導性材料および電子伝導性材料よりなる群から選ばれた少なくとも1種の内容料を含んでいる。

すなわち、本発明の二次電池には以下の全ての態様が含まれる。

(i) 第1電極が、イオン伝導性材料または電子伝導性材料を含むか、もしくはイオン伝導性材料と電子伝導性材料の両方を含んでおり、第2電極が、イオン伝導性材料も電子伝導性材料も含まない二次電池。

(ii) 第2電極が、イオン伝導性材料または電子伝導性材料を含むか、もしくはイオン伝導性材料と電子伝導性材料の両方を含んでおり、第1電極が、イオン伝導性材料も電子伝導性材料も含まない二次電池。

(iii) 第1電極が、イオン伝導性材料または電子伝導性材料を含むか、もしくはイオン伝導性材料と電子伝導性材料の両方を含んでおり、さらに、第2電極も、イオン伝導性材料または電子伝導性材料を含むか、もしくはイオン伝導性材料と電子伝導性材料の両方を含んでいる二次電池。

ここで、1つの電極における前記材料の体積百分率は、5体積%以上50体積%以下であることが好ましい。

すなわち、第1電極がイオン伝導性材料だけを含む場合、第1電極は、イオン伝導性材料を5体積%以上50体積%以下含むことが好ましい。

また、第1電極が電子伝導性材料だけを含む場合、第1電極は、電子伝導性材料を5体積%以上50体積%以下含むことが好ましい。

また、第1電極がイオン伝導性材料と電子伝導性材料の両方を含む場合、第1電極におけるイオン伝導性材料と電子伝導性材料との合計含有率は5体積%以上50体積%以下であることが好ましい。

また、第2電極がイオン伝導性材料だけを含む場合、第2電極は、イオン伝導性材料を5体積%以上50体積%以下含むことが好ましい。

また、第2電極が電子伝導性材料だけを含む場合、第2電極は、電子伝導性材料を5体積%以上50体積%以下含むことが好ましい。

また、第2電極がイオン伝導性材料と電子伝導性材料の両方を含む場合、第2電極におけるイオン伝導性材料と電子伝導性材料との合計含有率は5体積%以上50体積%以下であることが好ましい。

少なくとも1つの電極は、その電極の集電体との接触面および固体電解質との接触面の少なくとも一方に沿って形成された1つ以上の溝を有し、前記少なくとも1種の材料は、溝の内部に充填されていることが好ましい。

すなわち、第1電極が少なくとも1つの溝を有する場合、その溝は、第1集電体との接触面に沿って形成されていてもよく、固体電解質との接触面に沿って形成されていてもよい。

また、第2電極が少なくとも1つの溝を有する場合、その溝は、第2集電体との接触面に沿って形成されていてもよく、固体電解質との接触面に沿って形成されていてもよい。

また、第1電極が少なくとも1つの溝を有する場合、その溝は、厚さ方向において第1電極を貫通していてもよい。すなわち、その溝の深さは、第1電極の厚さと実質的に同一であり、その溝が第1電極と第1集電体との接触面および第1電極と固体電解質との接触面の両方に沿って形成されていてもよい。

また、第2電極が少なくとも1つの溝を有する場合、その溝は、厚さ方向において第2電極を貫通していてもよい。すなわち、その溝の深さは、第2電極の厚さと実質的に同一であり、その溝が第2電極と第2集電体との接触面および第2電極と固体電解質との接触面の両方に沿って

形成されていてもよい。

少なくとも1つの電極が、少なくともイオン伝導性材料を含む場合、イオン伝導性材料は、その電極の厚さ方向に伸びて、固体電解質と連通したイオン伝導経路を少なくとも1つ形成していることが好ましい。

また、少なくとも1つの電極が、少なくとも電子伝導性材料を含む場合、電子伝導性材料は、その電極の厚さ方向に伸びて、その電極の集電体と連通した電子伝導経路を少なくとも1つ形成していることが好ましい。

イオン伝導経路を形成するイオン伝導性材料の量は、固体電解質側から他方（すなわちイオン伝導経路を有する電極の集電体側）に向かって減少していることが好ましい。

電子伝導経路を形成する電子伝導性材料の量は、集電体側から他方（すなわち固体電解質側）に向かって減少していることが好ましい。

本発明の二次電池は、好ましくは全固体型薄膜リチウム二次電池である。また、複数個の全固体型薄膜リチウム二次電池を積層して直列あるいは並列に接続することもできる。

本発明は、また、（1）基板上に、第1集電体を形成する第1工程、（2）第1集電体上に、第1電極を形成する第2工程、（3）第1電極上に、固体電解質を形成する第3工程、（4）固体電解質上に、第2電極を形成する第4工程、および（5）第2電極上に、第2集電体を形成する第5工程からなり、第1工程から第5工程が、それぞれ独立に、化学的気相反応法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法を採用するものであり、少なくとも第2工程が、第1電極材料と、イオン伝導性材料および／または電子伝導性材料とを、交互または同時に、第1集電体上に堆積させることにより、第1電極を形成する工程であるか、もしくは、少

なくとも第 4 工程が、第 2 電極材料と、イオン伝導性材料および／または電子伝導性材料とを、交互または同時に、固体電解質上に堆積させることにより、第 2 電極を形成する工程である二次電池の製造方法に関する。

本発明の製造方法においては、少なくとも第 2 工程が、第 1 集電体上に、第 1 電極材料を溝が形成されるように堆積させる工程 2 a と、続いて溝の内部にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を充填する工程 2 b とからなるか、もしくは、少なくとも第 4 工程が、固体電解質上に第 2 電極材料を溝が形成されるように堆積させる工程 4 a と、続いて溝の内部にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を充填する工程 4 b とからなることが好ましい。

ここで、工程 2 a および工程 4 a は、溝形状の窓の開いたマスクを用いて電極材料からなる膜を形成する工程であるか、電極材料からなる膜を形成後に、フォトリソグラフィでその膜に溝形状の窓の開いたレジストパターンを形成し、ドライエッチング等で窓部の膜を除去する工程であることが好ましい。但し、電極材料からなる膜を形成した際に膜に生じたヒビを溝として利用してもかまわない。

工程 2 b の後には、さらに電極の表面を平坦化する工程を行うことが、上層膜の形成において望ましい。

また、工程 4 b の後にも、さらに電極の表面を平坦化する工程を行うことが、上層膜の形成において望ましい。

本発明の二次電池の製造方法は、全固体型薄膜リチウム二次電池の製造に好適である。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施の形態 1 に係る二次電池の構成を示す縦断面図

である。

図 2 は、本発明の実施の形態 2 に係る二次電池の構成を示す縦断面図である。

図 3 は、本発明の実施例 1 の二次電池の作製手順を示す断面説明図である。

図 4 は、本発明の実施例 2 4 の二次電池の作製手順を示す断面説明図である。

図 5 は、本発明の実施例 2 7 の二次電池の構成を示す縦断面図である。

図 6 は、本発明の実施例 2 7 の二次電池の作製手順を示す断面説明図である。

図 7 は、本発明の実施例 3 1 の二次電池の構成を示す縦断面図である。

図 8 は、本発明の実施例 3 2 の二次電池の構成を示す縦断面図である。

図 9 は、本発明の実施例 3 3 の二次電池の構成を示す縦断面図である。

## 発明を実施するための最良の形態

### 実施の形態 1

本実施の形態では、本発明の二次電池の代表的な構成について図 1 を参照しながら説明する。

本発明の二次電池は、図 1 に示すように、基板 10、第 1 集電体 11、第 1 電極 12、固体電解質 14、第 2 電極 15 および第 2 集電体 16 からなる。

基板 10 上には第 1 電極の集電体となる第 1 集電体 11 が設けられ、第 1 集電体 11 上には第 1 電極 12 が設けられ、第 1 電極 12 上には固体電解質 14 が設けられている。固体電解質 14 上には第 2 電極 15 が設けられ、第 2 電極 15 上には第 2 電極 15 の集電体となる第 2 集電体 16 が設けられている。電池を空気中の水分から保護することを目的と

して、第2集電体16の上に、樹脂、アルミニウムラミネートフィルムなどを配することも有効である。

図1では、第1電極12が、イオン伝導性材料および電子伝導性材料よりなる群から選ばれた少なくとも1種の材料13を含んでいるが、第2電極15が材料13を含む場合や、第1電極12と第2電極15の両者が材料13を含む場合も本実施の形態に含まれる。

図1の電池は、薄膜形成プロセスを用いて形成することができる。すなわち、図1に示した順序で、基板10上に下から薄膜が積層されてゆく。

以下、原則として第1電極12が正極であり、第2電極15が負極の場合について説明するが、第1電極が負極で第2電極が正極の場合も本実施の形態に含まれる。

基板10としては、アルミナ、ガラス、ポリイミドフィルム等からなる電気絶縁性基板、シリコン等からなる半導体基板、アルミニウム、銅等からなる導電性基板などを用いることができる。

ここで、基板10の表面の粗さは小さい方が良く、鏡面状であることが好ましい。

基板10上に始めに形成される第1集電体11としては、白金、白金／パラジウム、金、銀、アルミニウム、銅、ITO（インジウム－錫酸化物膜）、炭素材料などの電子伝導性を有する材料を用いる。電子伝導性があり、かつ、第1電極と反応しない材料なら、前記以外の材料でも第1集電体として用いることができる。

第1集電体11の形成方法としては、化学的気相反応法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などを採用することができる。ただし、基板10にアルミニウムなどの導電性材料を用いた場合には、第1集電体を

必要としない場合もある。

第1集電体の厚さは、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。負極が第1電極となる場合も同様である。

第1電極12である正極には、リチウム二次電池の正極材料として用いられている材料を限定なく用いることができる。特に、現在リチウム二次電池の正極に用いられているコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、コバルト固溶ニッケル酸リチウム ( $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、酸化バナジウム ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ ) などの遷移金属酸化物、硫化チタン ( $\text{TiS}_2$ ) などを用いることが好ましい。

この正極の作製方法としては、化学的気相反応法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などを採用することができる。

正極の厚さを $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ ・・・と厚くしていくと、正極材料の多くは電子伝導性が低いことから、電極中の抵抗が増加し、これが充放電特性に悪影響を及ぼす。また、有機電解液を使用するリチウム二次電池の場合、通常、電極が多孔質であって有機電解液が電極中に含浸しているため、イオン伝導性の問題は回避されている。しかし、電極が多孔質でない場合には、電極のイオン伝導性が低くなるため、充放電特性がさらに低下する。

そこで、正極の厚さを厚くし、電池容量を確保し、十分な充放電特性を得るためには、正極中に電子伝導性材料およびイオン伝導性材料よりなる群から選ばれる少なくとも1種の材料13を含ませることが有効である。これにより、電子伝導性の低下およびイオン伝導性の低下を抑制することができる。

なお、正極の厚さは、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ま

しい。正極が第2電極となる場合も同様である。

第1電極中に電子伝導性材料および／またはイオン伝導性材料13が含まれている場合、充放電時の膨張・収縮によるヒビが電極に入りにくく、さらに電極にヒビが入った際にも集電ネットワークが確保できるという利点がある。このような電子伝導性材料およびイオン伝導性材料による作用は、第1電極が負極の場合においても第1電極が正極の場合と同様である。

第1電極中に含ませることができる電子伝導性材料およびイオン伝導性材料は、それぞれ第1集電体に用いる電子伝導性材料および固体電解質14に用いるイオン伝導性材料と同じであることが好ましいが、それ以外の電子伝導性材料およびイオン導電性材料を用いることもできる。

このようにイオン伝導性材料または電子伝導性材料を電極に含ませるには、化学的気相反応法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などを採用して、例えば以下のような方法で電極を作製する。

まず、電極作製の電極材料からなるターゲットと、イオン伝導性材料および／または電子伝導性材料からなるターゲットとを用意する。これらのターゲットは、同一チャンバー内に設置する。そして、電極材料とイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料とを交互または同時に堆積させていく。

ここで、電極材料とイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料とを交互に堆積させる場合には、例えば、電極材料をある一定時間堆積させてから止め、次いで、イオン伝導性材料および／または電子伝導性材料をある一定時間堆積させてから止め、次いで、電極材料をある一定時間堆積させてから止める、という操作を行う。これらの操作は何回繰り返してもよい。

第1電極におけるイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料の体積百分率は5体積%以上50体積%以下であることが望ましい。

第1電極中のイオン伝導性材料は、固体電解質14と接していることが望ましい。同様に、第1電極中の電子伝導性材料は、第1集電体と接していることが望ましい。

第1電極中のイオン伝導性材料の量は、固体電解質14側から第1集電体11側に向かって減少していることが好ましい。同様に、第1電極中の電子伝導性材料の量は、第1集電体11側から固体電解質14側に向かって減少していることが好ましい。

固体電解質14には、イオン伝導性を有し、電子伝導性が無視できるほど小さい材料を用いる。リチウム二次電池では、リチウムイオンが可動イオンとして機能するため、リチウムイオン伝導性の優れた固体電解質を用いることが望ましい。例えば、リン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ に窒素を混ぜた $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$  (LIPON)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 等のリチウムイオン伝導性硫化物からなるガラス状固体電解質を用いることができる。また、これらのガラス状固体電解質に $\text{LiI}$ などのハロゲン化リチウム、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ などのリチウム酸素酸塩等をドーブしたリチウムイオン伝導性固体電解質などを用いることもできる。これらは、リチウムイオン伝導性の高い材料であり、本発明への適用に適している。

固体電解質14の形成方法としては、化学的气相反応法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などを採用することができる。

なお、固体電解質14の厚さとしては、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

第2電極15である負極には、リチウム二次電池の負極材料として用

いられている材料を限定なく用いることができる。特に、現在リチウム二次電池の負極に用いられているグラファイト、ハードカーボンなどの炭素材料、スズ合金、リチウムコバルト窒化物 ( $\text{LiCoN}$ )、リチウム金属、リチウム合金 (例えば  $\text{LiAl}$ )、チタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) などを用いることが好ましい。

第2電極15の形成方法としては、化学的気相反応法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などを採用することができる。なお、第2電極中にも、第1電極12の場合と同様の方法により、電子伝導性材料および／またはイオン伝導性材料を含ませることができる。

なお、負極の厚さとしては、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。負極が第1電極となる場合も同様である。

第2集電体16としては、第1集電体11と同様に、白金、白金／パラジウム、金、銀、アルミニウム、銅、ITO、炭素材料などの電子伝導性を有する材料を用いる。電子伝導性を有し、かつ、第2電極と反応しない材料なら、前記以外の材料でも第2集電体として用いることができる。

また、第1集電体と同じく、第2集電体16の形成方法としては、化学的気相反応法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などを採用することができる。

第2集電体の厚さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。正極が第2電極となる場合も同様である。

上記のような全固体型薄膜リチウム二次電池は、複数個を積層することが可能である。

## 実施の形態 2

本実施の形態では、少なくとも1つの電極が、その電極の集電体との接触面および固体電解質との接触面の少なくとも一方に沿って形成された1つ以上の溝を有し、その溝の内部にイオン伝導性材料および電子伝導性材料よりなる群から選ばれる少なくとも1種の方法が充填されている本発明の二次電池の代表的な構成について図2を参照しながら説明する。

図2に示す電池は、第1電極22が、厚さ方向において第1電極22を貫通する溝を有し、その溝の内部にイオン伝導性材料および電子伝導性材料よりなる群から選ばれる少なくとも1種の方法23が充填されていること以外、実施の形態1で説明した図1に示す電池と同様の構成を有する。

すなわち、本実施の形態に係る二次電池は、基板20、第1集電体21、第1電極22、固体電解質24、第2電極25および第2集電体26からなり、基板20上には第1電極の集電体となる第1集電体21が設けられ、第1集電体21上には第1電極22が設けられ、第1電極22上には固体電解質24が設けられている。固体電解質24上には第2電極25が設けられ、第2電極25上には第2電極25の集電体となる第2集電体26が設けられている。

図2では、第1電極22に設けられている溝が、厚さ方向において第1電極22を貫通しているが、溝が、第1電極の第1集電体との接触面または固体電解質との接触面に沿って形成されており、かつ、厚さ方向において第1電極22を貫通していない場合も本実施の形態に含まれる。

また、図2では、第1電極22が、イオン伝導性材料および電子伝導性材料よりなる群から選ばれた少なくとも1種の方法23を含んでいるが、第2電極25が材料23を含む場合や、第1電極22と第2電極

25の両者が材料23を含む場合も本実施の形態に含まれる。

図2に示したように溝の内部にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料23が充填されている場合、電子伝導性の低下およびイオン伝導性の低下が抑制され、反応が速やかに進む。

図2の電池は、第1電極の形成方法が異なること以外、図1の電池の場合と同様の薄膜形成プロセスを用いて製造することができる。

第1集電体21上に、溝が形成されるように第1電極22を作製するには、マスクスパッタ、フォトリソ技術、ドライエッチング等を採用することができる。例えば、溝形状の窓の開いたマスクを用いて電極材料からなる膜を形成することにより、溝を有する第1電極を形成することができる。また、溝を有さない電極材料からなる膜を形成後に、フォトリソグラフィでその膜に溝形状の窓の開いたレジストパターンを形成し、ドライエッチング等で窓部の膜を除去することにより、溝を有する第1電極を形成することができる。但し、電極材料からなる膜を形成した際に膜に生じたヒビを溝として利用してもかまわない。

次いで、イオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を、形成された溝の内部に充填する。電子伝導性材料および／またはイオン伝導性材料の充填方法としては、化学的気相反応法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法などを採用することができる。

第2電極25がイオン伝導性材料および電子伝導性材料よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む場合にも、以上と同様のことが言える。

なお、第1電極の作製以前に溝形状に対応した電子伝導性材料からなるリブをエッチング方法またはマスクングにより第1集電体上に作製しておき、その上から第1電極材料を堆積させる方法も採用可能である。また、第2電極25がイオン伝導性材料および電子伝導性材料よりなる

群から選ばれる少なくとも１種を含む場合には、第２電極２５の作製以前に溝形状に対応したイオン伝導性材料からなるリブをエッチング方法またはマスクングにより固体電解質２４上に作製しておき、その上から第２電極材料を堆積させる方法も採用可能である。

第１電極２２上に固体電解質２４を形成する前には、第１電極２２の表面を平坦化する処理を行うことが電池特性の点から好ましい。電極表面の平坦化処理としては、レジストエッチングバック法、超精密ポリッシングである平坦化CMP法（chemical mechanical polishing）などを行うことが有効である。同様に、第２電極２５上に第２集電体２６を形成する前にも、第２電極２５の表面を平坦化する処理を行うことが好ましい。

第１電極２２および第２電極２５中に含ませることができる電子伝導性材料は、それぞれ第１集電体２１および第２集電体２６に用いる電子伝導性材料と同じであることが好ましいが、それ以外の電子伝導性材料を用いることもできる。

また、第１電極２２および第２電極２５中に含ませることができるイオン伝導性材料は、それぞれ固体電解質２４に用いるイオン伝導性材料と同じであることが好ましいが、それ以外のイオン伝導性材料を用いることもできる。

ここで、第１電極２２が少なくともイオン伝導性材料を含む場合、イオン伝導性材料は、固体電解質２４と接していることが望ましい。また、図２からは明確ではないが、イオン伝導性材料の量は、固体電解質２４側から第１集電体２１側に向かって減少していることが好ましい。

同様に、第１電極２２が少なくとも電子伝導性材料を含む場合、電子伝導性材料は、第１集電体２１と接していることが望ましい。また、図２からは明確ではないが、電子伝導性材料の量は、第１集電体２１側か

ら固体電解質 2 4 側に向かって減少していることが好ましい。

第 2 電極 2 5 が少なくともイオン伝導性材料を含む場合、イオン伝導性材料は、固体電解質 2 4 と接していることが望ましい。また、イオン伝導性材料の量は、固体電解質 2 4 側から第 2 集電体 2 6 側に向かって減少していることが好ましい。

同様に、第 2 電極 2 5 が少なくとも電子伝導性材料を含む場合、電子伝導性材料は、第 2 集電体 2 6 と接していることが望ましい。また、電子伝導性材料の量は、第 2 集電体 2 6 側から固体電解質 2 4 側に向かって減少していることが好ましい。

上記のような全固体型薄膜リチウム二次電池は、複数個を積層することが可能である。

#### 実施例 1

本発明のリチウム二次電池を評価するため、以下に説明する試験電池を作製した。図 3 に本実施例の試験電池の作製手順を示す。

##### (i) 第 1 工程

表面粗さが 30 nm 以下である表面が酸化された鏡面シリコン基板 3 0 上に、窓 (20 mm × 10 mm) を有するメタルマスクを被せた後、r f マグネトロンスパッタ法 (r f : Radio Frequency (高周波)) で膜厚 0.5 μm の白金集電体層 3 1 を作製した。

##### (ii) 第 2 工程

白金集電体層 2 1 上に、窓 (10 mm × 10 mm) を有するメタルマスクを被せた後、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) と白金の 2 つのターゲットを用いた r f マグネトロンスパッタ法により、同時にコバルト酸リチウムと白金をスパッタ (基板温度は 200 °C) し、電子伝導性材料 (白金) 3 3 を含む正極層 3 2 を作製した。

この際、コバルト酸リチウムと白金との組成比を、それぞれの r f パワー比を変化させて制御し、正極層 3 2 中の白金 3 3 の体積百分率が 2 体積 % となるようにした。正極層 3 2 の膜厚は 4 . 1  $\mu$  m とした。

(iii) 第 3 工程

正極層 3 2 上に、窓 ( 1 5 mm  $\times$  1 5 mm ) を有するメタルマスクを被せた後、リン酸リチウム ( L i , P O <sub>4</sub> ) をターゲットとした r f マグネトロンスパッタ法で膜厚 1  $\mu$  m の固体電解質 3 4 を作製した。

(iv) 第 4 工程

固体電解質層 3 4 上に、窓 ( 1 0 mm  $\times$  1 0 mm ) を有するメタルマスクを被せた後、抵抗加熱真空蒸着により、固体電解質層 3 4 からはみ出さないように膜厚 3 . 0  $\mu$  m のリチウム金属からなる負極層 3 5 を作製した。

(v) 第 5 工程

負極層 3 5 上に、窓 ( 1 0 mm  $\times$  2 0 mm ) を有するメタルマスクを被せた後、スパッタ法 ( 基板温度は室温 ) により、白金集電体層 3 1 と接触しないように膜厚 0 . 5  $\mu$  m の白金集電体層 3 6 を作製した。

実施例 2 ~ 5 および比較例 1

第 2 工程において、正極層中の白金の体積百分率が、それぞれ 5 体積 % ( 実施例 2 ) 、 2 5 体積 % ( 実施例 3 ) 、 5 0 体積 % ( 実施例 4 ) および 6 0 体積 % ( 実施例 5 ) となるように、 r f マグネトロンスパッタ法における r f パワー比を変化させたこと以外、実施例 1 と同様の電池を作製した。

また、白金を全く含まない 1 0 0 % コバルト酸リチウムの正極層を有すること以外、実施例 1 と同様の電池 ( 比較例 1 ) を作製した。

それぞれの電池の正極層の膜厚は、 4 . 2  $\mu$  m ( 実施例 2 ) 、 5 . 3

$\mu\text{m}$ （実施例 3）、 $8.0\ \mu\text{m}$ （実施例 4）、 $10\ \mu\text{m}$ （実施例 5）および  $4.0\ \mu\text{m}$ （比較例 1）とした。実施例 1～5 および比較例 1 の電池の容量は同じとした。

#### 実施例 6～10

第 2 工程において、正極に含ませる電子伝導性材料（白金）の代わりに、イオン伝導性材料であるリン酸リチウムを採用したこと以外、実施例 1 と同様の電池を作製した。すなわち、第 2 工程では、白金のターゲットの代わりにリン酸リチウムのターゲットを用いた。そして、コバルト酸リチウムと同時にリン酸リチウムをスパッタして、イオン伝導性材料を含む正極層を作製した。

また、正極層中のリン酸リチウムの体積百分率が、それぞれ 2 体積％（実施例 6）、5 体積％（実施例 7）、25 体積％（実施例 8）、50 体積％（実施例 9）および 60 体積％（実施例 10）となるように、rf マグネトロンスパッタ法における rf パワー比を変化させた。

それぞれの電池の正極層の膜厚は、 $4.1\ \mu\text{m}$ （実施例 6）、 $4.2\ \mu\text{m}$ （実施例 7）、 $5.3\ \mu\text{m}$ （実施例 8）、 $8.0\ \mu\text{m}$ （実施例 9）および  $10\ \mu\text{m}$ （実施例 10）とした。実施例 6～10 の電池の容量は比較例 1 と同じとした。

#### 実施例 11～15

第 2 工程において、正極層に電子伝導性材料（白金）とイオン伝導性材料（リン酸リチウム）とを両方とも含ませたこと以外、実施例 1 と同様の電池を作製した。すなわち、第 2 工程では、コバルト酸リチウムのターゲットと、白金のターゲットと、リン酸リチウムのターゲットとを用いた。そして、コバルト酸リチウムと同時に白金とリン酸リチウムを

スパッタして、電子伝導性材料およびイオン伝導性材料を含む正極層を作製した。

正極層中の白金とリン酸リチウムとの合計の体積百分率は、それぞれ2体積%（実施例11）、5体積%（実施例12）、25体積%（実施例13）、50体積%（実施例14）および60体積%（実施例15）となるように、rfマグネトロンスパッタ法におけるrfパワー比を変化させた。また、それぞれの正極層に含まれる白金とリン酸リチウムとの体積比は1：1とした。

それぞれの電池の正極層の膜厚は、4.1  $\mu\text{m}$ （実施例11）、4.2  $\mu\text{m}$ （実施例12）、5.3  $\mu\text{m}$ （実施例13）、8.0  $\mu\text{m}$ （実施例14）および10  $\mu\text{m}$ （実施例15）とした。実施例11～15の電池の容量は比較例1と同じとした。

#### 実施例16～20

第2工程において、正極に含ませる電子伝導性材料（白金）の代わりに、イオン伝導性材料であるリン酸リチウムを採用し、さらにコバルト酸リチウムと同時にリン酸リチウムをスパッタするのではなく、コバルト酸リチウムとリン酸リチウムとを交互にスパッタしたこと以外、実施例1と同様の電池を作製した。

ここでは、コバルト酸リチウムのスパッタから開始して、以降はリン酸リチウムとコバルト酸リチウムとを交互にスパッタし、リン酸リチウムのスパッタで終了した。また、スパッタする材料は、正極層の1%の厚さになるまでスパッタ中の材料が堆積した時点で切り換えた。

また、正極層中のリン酸リチウムの体積百分率が、それぞれ2体積%（実施例16）、5体積%（実施例17）、25体積%（実施例18）、50体積%（実施例19）および60体積%（実施例20）となるよう

に、rfマグネトロンスパッタ法におけるrfパワー比を変化させた。

それぞれの電池の正極層の膜厚は、 $4.1\ \mu\text{m}$ （実施例16）、 $4.2\ \mu\text{m}$ （実施例17）、 $5.3\ \mu\text{m}$ （実施例18）、 $8.0\ \mu\text{m}$ （実施例19）および $10\ \mu\text{m}$ （実施例20）とした。実施例16～20の電池の容量は比較例1と同じとした。

#### 実施例1～20および比較例1の電池の評価

##### （a）評価方法

各電池に対して以下の充放電試験を行った。

試験は露点温度が $-40\ ^\circ\text{C}$ のドライエアー環境下にある部屋に設置した $20\ ^\circ\text{C}$ の恒温槽の中で行った。

充電条件は、電極面積に対して、 $0.15\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の電流モードで行い、放電条件は $0.15\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $0.75\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.50\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $7.50\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の4種類の電流モードを用いて行った。

充電および放電終止電圧は、それぞれ $4.2\ \text{V}$ および $3.0\ \text{V}$ とした。

##### （b）評価結果

表1に正極材料と電子伝導性材料とを同時にスパッタした場合における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例1の電池の $0.06\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の電流モードでの放電容量を $100\ \%$ とした場合の相対値とした。

表 1

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
比較例 1	98 %	88 %	75 %	0 %
実施例 1	98 %	88 %	76 %	0 %
実施例 2	98 %	89 %	78 %	1 %
実施例 3	98 %	91 %	81 %	5 %
実施例 4	98 %	92 %	83 %	16 %
実施例 5	98 %	92 %	84 %	31 %

表 1 より、正極層における電子伝導性材料（白金）の体積百分率を増加させていくのに伴って、若干の放電容量の増加が見られた。特に、変化が大きかったのは電流モードが大きい場合であり、白金を正極層に加えることで、全く白金が存在しない場合に比べ、放電容量が改善していた。白金の体積百分率が 2 % の場合には、比較例 1 とほとんど放電容量に変わりがなかった。白金の体積百分率が 50 % 以上では、大きな変化は見られなかった。

次に、表 2 に正極材料とイオン伝導性材料とを同時にスパッタした場合における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 1 の電池の  $0.06 \text{ mA/cm}^2$  の電流モードでの放電容量を 100 % とした場合の相対値とした。

表 2

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
比較例 1	98 %	88 %	75 %	0 %
実施例 6	98 %	91 %	82 %	11 %
実施例 7	99 %	93 %	86 %	31 %
実施例 8	99 %	95 %	90 %	52 %
実施例 9	99 %	96 %	92 %	59 %
実施例 10	99 %	96 %	93 %	63 %

表 2 のように、正極層におけるイオン伝導性材料（リン酸リチウム）の体積百分率を増加させていくのに伴って、電流モードが大きい場合には、放電容量が急激に増加していた。特に、リン酸リチウムの体積百分率が 5 % では、放電容量は大きく向上した。また、リン酸リチウムの体積百分率が 2 % の場合にも若干の放電容量の増加は見られたが、その効果は小さかった。また、イオン伝導性材料が 50 体積 % 以降では、大きな変化は見られず、60 体積 % では 50 体積 % の場合とほぼ同じであった。

次に、表 3 に正極材料と電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを同時にスパッタした場合における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 1 の電池の  $0.06 \text{ mA/cm}^2$  の電流モードでの放電容量を 100 % とした場合の相対値とした。

表 3

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
比較例 1	98 %	88 %	75 %	0 %
実施例 1 1	98 %	91 %	82 %	8 %
実施例 1 2	99 %	92 %	84 %	21 %
実施例 1 3	99 %	94 %	88 %	40 %
実施例 1 4	99 %	95 %	90 %	52 %
実施例 1 5	99 %	96 %	91 %	56 %

表 3 のように、正極層に電子伝導性材料（白金）とイオン伝導性材料（リン酸リチウム）との両方が含まれる場合にも、電子伝導性材料またはイオン伝導性材料が単独で含まれる場合と同じように放電容量に改善が見られた。特に、放電容量の増加の傾向は、イオン伝導性材料単独の場合と類似しており、電流モード  $7.5 \text{ mA/cm}^2$  においては、リン酸リチウムが 50 体積％程度でほぼ最大値に達した。そして、リン酸リチウムが 60 体積％では、50 体積％の場合と比べ大きな変化は見られなかった。リン酸リチウムが 2 体積％の場合にも若干の放電容量の増加は見られたが、その効果は小さかった。

（iv）実施例 16 ～ 20 の結果

表 4 に正極材料とイオン伝導性材料とを交互にスパッタした場合における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 1 の電池の  $0.06 \text{ mA/cm}^2$  の電流モードでの放電容量を 100 % とした場合の相対値とした。

表 4

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
比較例 1	98 %	88 %	75 %	0 %
実施例 1 6	98 %	91 %	82 %	11 %
実施例 1 7	99 %	93 %	86 %	31 %
実施例 1 8	99 %	95 %	90 %	52 %
実施例 1 9	99 %	96 %	92 %	59 %
実施例 2 0	99 %	96 %	93 %	63 %

表 4 より、コバルト酸リチウムとリン酸リチウムとを交互にスパッタした場合には、コバルト酸リチウムとリン酸リチウムとを同時にスパッタした場合とほぼ同じ結果となった。

また、コバルト酸リチウムと電子伝導性材料とを交互にスパッタした場合や、コバルト酸リチウムと電子伝導性材料とイオン伝導性材料とを交互にスパッタした場合にも、これらを同時にスパッタした場合と同じ結果を示した。

なお、ここでは第 1 電極の作製にスパッタ法を用いたが、化学的気相反応法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法を用いることもできる。

また、ここでは第 1 電極を正極層としたが、第 1 電極を負極層とした場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは第 1 電極中にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を含ませているが、第 2 電極中にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を含ませた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは基板としてシリコン基板、第1集電体および第2集電体として白金、第1電極材料としてコバルト酸リチウム、固体電解質としてリン酸リチウム、第2電極材料としてリチウム金属を用いたが、これら以外の材料を用いた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは電極材料とイオン伝導性材料とを交互にスパッタしたが、電極材料と電子伝導性材料とを交互にスパッタしたり、電極材料とイオン伝導性材料と電子伝導性材料とを、交互にスパッタした場合にも同様の効果が得られると考えられる。

## 実施例 2 1

以下に説明する試験電池を作製した。本実施例の試験電池の作製手順は、第2工程の内容が異なること以外は、図3の場合と同様である。

### (i) 第1工程

実施例1と同様にして、表面粗さが30nm以下である表面が酸化された鏡面シリコン基板上に、rfマグネトロンスパッタ法で、膜厚0.5 $\mu$ mの白金集電体層を作製した。

### (ii) 第2工程

rfマグネトロンスパッタ法の代わりに、コバルト酸リチウムと白金の2つのターゲットを有する真空蒸着装置を用い、電子ビーム蒸着法により同時にコバルト酸リチウムと白金とを白金集電体層上に蒸着（基板温度は200℃）させたこと以外、実施例1と同様の電子伝導性材料

（白金）を含む正極層を作製した。この際、コバルト酸リチウムと白金との組成比を、それぞれの蒸着速度を制御することで制御し、正極層中の白金の体積百分率が25体積%となるようにした。この正極層の膜厚は5.3 $\mu$ mであった。

### (iii) 第3工程

実施例 1 と同様にして、リン酸リチウムをターゲットとした r f マグネトロンスパッタ法で、正極層上に膜厚  $1\ \mu\text{m}$  の固体電解質層を作製した。

(iv) 第 4 工程

実施例 1 と同様にして、抵抗加熱真空蒸着により、固体電解質層上に膜厚  $3.0\ \mu\text{m}$  のリチウム金属からなる負極層を作製した。

(v) 第 5 工程

実施例 1 と同様にして、スパッタ法（基板温度は室温）により、膜厚  $0.5\ \mu\text{m}$  の白金集電体層を作製した。

## 実施例 2 2

第 2 工程において、正極層に含ませる電子伝導性材料（白金）の代わりに、イオン伝導性材料であるリン酸リチウムを採用したこと以外、実施例 2 1 と同様の電池を作製した。すなわち、第 2 工程では、コバルト酸リチウムとリン酸リチウムの 2 つのターゲットを有する真空蒸着装置を用い、コバルト酸リチウムは電子ビーム蒸着法により、リン酸リチウムは抵抗加熱蒸着法により、同時に白金集電体上に蒸着（基板温度は  $200^\circ\text{C}$ ）した。こうしてイオン伝導性材料（リン酸リチウム）を含む正極層を作製した。

また、正極層中のリン酸リチウムの体積百分率は、 $25$  体積%となるようにした。この正極層の膜厚は  $5.3\ \mu\text{m}$  であった。

## 実施例 2 3

第 2 工程において、正極層に電子伝導性材料（白金）とイオン伝導性材料（リン酸リチウム）とを両方とも含ませたこと以外、実施例 2 1 と同様の電池を作製した。すなわち、第 2 工程では、コバルト酸リチウム

と白金とリン酸リチウムとの3つのターゲットを有する真空蒸着装置を用い、コバルト酸リチウムと白金は電子ビーム蒸着法により、リン酸リチウムは抵抗加熱蒸着法により、同時に白金集電体上に蒸着（基板温度は200℃）した。こうして電子伝導性材料（白金）およびイオン伝導性材料（リン酸リチウム）を含む正極層を作製した。

また、正極層中の白金とリン酸リチウムとの合計の体積百分率は25体積%となるようにした。また、正極層中の白金とリン酸リチウムとの体積比は1：1であった。この正極層の膜厚は5.3 μmであった。

## 比較例 2

第2工程において、電子ビーム蒸着法でコバルト酸リチウムのみを白金集電体上に蒸着したこと以外、実施例21と同様の電池を作製した。

## 実施例 21～23 および比較例 2 の電池の評価

### （a）評価方法

実施例1～20の場合と同様の方法で、各電池に対して充放電試験を行った。なお、比較例2の電池の容量は、実施例21～23の電池と同じとした。

### （b）評価結果

表5に実施例21～23および比較例2の電池における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例2の電池の0.06 mA/cm<sup>2</sup>の電流モードでの放電容量を100%とした場合の相対値とした。

表 5

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
比較例 2	98 %	88 %	76 %	0 %
実施例 2 1	98 %	91 %	81 %	5 %
実施例 2 2	99 %	95 %	90 %	52 %
実施例 2 3	99 %	94 %	88 %	40 %

表 5 のように、正極層の作製方法を変えた場合においても、rf マグネトロンスパッタ法の場合とほぼ同じ結果となり、電子伝導性材料および／またはイオン伝導性材料を有することで放電容量が増加した。

なお、ここでは第 1 電極の作製に電子ビーム蒸着法および抵抗加熱蒸着法を用いたが、化学的気相反応法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法を用いることもできる。

また、ここでは第 1 電極を正極層としたが、第 1 電極を負極層とした場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは第 1 電極中にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を含ませているが、第 2 電極中にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を含ませた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは基板としてシリコン基板、第 1 集電体および第 2 集電体として白金、第 1 電極材料としてコバルト酸リチウム、固体電解質としてリン酸リチウム、第 2 電極材料としてリチウム金属を用いたが、これら以外の材料を用いた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは電極材料とイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料とを同時に蒸着したが、これらを交互に蒸着した場合にも同様の

効果が得られると考えられる。

## 実施例 2 4

以下に説明する試験電池を作製した。本実施例の試験電池の作製手順は、工程 2 の内容が異なること以外は図 3 の場合と同様である。図 4 に本実施例の試験電池の作製手順を示す。

### (i) 第 1 工程

実施例 1 と同様にして、表面粗さが 30 nm 以下である表面が酸化された鏡面シリコン基板 40 上に、rf マグネトロンスパッタ法（通常の条件、基板温度は室温）で、膜厚 0.5  $\mu$ m の白金集電体層 41 を作製した。

### (ii) 第 2 工程

白金集電体層 41 上に、窓 (10 mm  $\times$  10 mm) を有するメタルマスクを被せた後、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) のターゲットを用いた rf マグネトロンスパッタ法により、コバルト酸リチウムをスパッタ（基板温度は 200  $^{\circ}\text{C}$ ）し、溝のない正極層を作製した。溝のない正極層の膜厚は 5.3  $\mu$ m とした。

次に、この正極層に溝を以下のように形成した。

まず、正極層上に、厚さ数  $\mu$ m のフォトレジスト膜を形成した。ただし、フォトレジスト膜には、幅 250  $\mu$ m の溝を間隔 750  $\mu$ m をあけて複数条形成した。次いで、rf ドライエッチング装置を用いて、フォトレジスト膜が被覆していない部分のコバルト酸リチウムをエッチングした。その後、フォトレジスト膜を剥離液で除去し、溝を有する正極層とした。なお、本実施例ではドライエッチングにより溝を形成したが、正極層 42 にヒビが生じている場合には、そのヒビを溝として利用することも可能である。

次に、白金をターゲットとした r f マグネトロンスパッタ法を行なって、正極層の溝の内部に電子伝導性材料（白金）43を充填した。

電子伝導性材料43を溝に充填後、正極層の表面の平坦化処理を行った。ここでは超精平坦化CMP法（chemical mechanical polishing）を行った。こうして得られた電子伝導性材料43を含む正極層42における白金の体積百分率は、25体積%となるようにした。この正極層の膜厚は5.3  $\mu\text{m}$ であった。

#### （iii）第3工程

実施例1と同様にして、リン酸リチウムをターゲットとした r f マグネトロンスパッタ法で、正極層42上に膜厚1  $\mu\text{m}$ の固体電解質層44を作製した。

#### （iv）第4工程

実施例1と同様にして、抵抗加熱真空蒸着により、固体電解質層44上に膜厚3.0  $\mu\text{m}$ のリチウム金属からなる負極層45を作製した。

#### （v）第5工程

実施例1と同様にして、スパッタ法（基板温度は室温）により、膜厚0.5  $\mu\text{m}$ の白金集電体層46を作製した。

### 実施例25

第2工程において、正極層に含ませる電子伝導性材料（白金）の代わりに、イオン伝導性材料であるリン酸リチウムを採用したこと以外、実施例24と同様の電池を作製した。すなわち、第2工程では、リン酸リチウムのターゲットを用い、r f マグネトロンスパッタ法により、リン酸リチウムを溝内に充填した。そして、リン酸リチウムを溝に充填後、正極層の表面の平坦化処理を実施例24と同様に行った。正極層中のリン酸リチウムの体積百分率は、25体積%となるようにした。この正極

層の膜厚は  $5.3 \mu\text{m}$  であった。

## 実施例 2 6

第 2 工程において、正極層に電子伝導性材料およびイオン伝導性材料を両方とも含ませたこと以外、実施例 2 4 と同様の電池を作製した。すなわち、第 2 工程では、白金とリン酸リチウムの 2 つのターゲットを用い、rf マグネトロンスパッタ法により、白金とリン酸リチウムを溝内に充填した。そして、白金とリン酸リチウムを溝に充填後、正極層の表面の平坦化処理を実施例 2 4 と同様に行った。正極層中の白金とリン酸リチウムとの合計の体積百分率は、25 体積% となるようにした。また、白金とリン酸リチウムとの体積比は、1 : 1 とした。この正極層の膜厚は  $5.3 \mu\text{m}$  であった。

## 実施例 2 4 ~ 2 6 の電池の評価

### (a) 評価方法

実施例 1 ~ 2 0 の場合と同様の方法で、各電池に対して充放電試験を行った。なお、実施例 2 4 ~ 2 6 の電池の容量は、比較例 1 の電池の容量と同じとした。

### (b) 評価結果

表 6 に実施例 2 4 ~ 2 6 および比較例 1 の電池における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 1 の電池の  $0.06 \text{ mA} / \text{cm}^2$  の電流モードでの放電容量を 100 % とした場合の相対値とした。

表 6

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
比較例 1	98 %	88 %	75 %	0 %
実施例 2 4	98 %	91 %	81 %	5 %
実施例 2 5	99 %	95 %	90 %	52 %
実施例 2 6	99 %	94 %	88 %	40 %

表 6 のように、溝を有し、溝内部に白金および／またはリン酸リチウムを充填した電極を有する電池の場合、放電容量の増加が見られた。特に、放電容量の変化が大きかったのは電流モードが大きい場合であり、イオン伝導性材料であるリン酸リチウムを正極層に含ませた場合には、7.50 mA/cm<sup>2</sup>で50%以上の放電容量が得られた。

ここではスパッタ法を用いて、第1電極に設けた溝の内部にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を充填したが、化学的気相反応法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法を用いることもできる。

また、ここでは第1電極を正極層としたが、第1電極を負極層とした場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは第1電極中にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を含ませているが、第2電極中にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を含ませた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは電極表面の平坦化処理法として、CMP法(chemical mechanical polishing)を用いたが、その他の平坦化処理を用いることもできる。

また、ここでは基板としてシリコン基板、第1集電体および第2集電体として白金、第1電極材料としてコバルト酸リチウム、固体電解質としてリン酸リチウム、第2電極材料としてリチウム金属を用いたが、これら以外の材料を用いた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは電極材料とイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料とを同時にスパッタしたが、これらを交互にスパッタした場合にも同様の効果が得られると考えられる。

## 実施例 27

以下に説明する試験電池を作製した。図5に本実施例の試験電池の構成を示す。この電池は、実施例8の電池を2個直列に積層したものである。この電池の作製手順を図6に示す。

### (i) 第1工程

実施例1と同様にして、表面粗さが30nm以下である表面が酸化された鏡面シリコン基板50上に、rfマグネトロンスパッタ法（通常の条件、基板温度は室温）で、膜厚0.5μmの白金集電体層51を作製した。

### (ii) 第2工程

実施例8と同様にして、白金集電体層51上に、コバルト酸リチウムとリン酸リチウムとを同時にスパッタ（基板温度は200℃）し、実施例8と同様のイオン伝導性材料（リン酸リチウム）53を含む正極層52を作製した。すなわち、rfパワー比を制御して、正極層52中の白金の体積百分率が25%となるようにした。この正極層の膜厚は5.3μmであった。

### (iii) 第3工程

実施例1と同様にして、リン酸リチウムをターゲットとしたrfマグ

ネトロンスパッタ法で、正極層 4 2 上に膜厚  $1\ \mu\text{m}$  の固体電解質層 5 4 を作製した。

(iv) 第 4 工程

実施例 1 と同様にして、抵抗加熱真空蒸着により、固体電解質層 5 4 上に膜厚  $3.0\ \mu\text{m}$  のリチウム金属からなる負極層 5 5 を作製した。

(v) 第 5 工程

実施例 1 と同様にして、スパッタ法（基板温度は室温）により、膜厚  $0.5\ \mu\text{m}$  の白金集電体層 5 6 を作製した。

(vi) 第 6 工程

本実施例の第 2 工程と同様にして、体積百分率で 25 % のイオン伝導性材料 5 8 を含む正極層 5 7 を白金集電体層 5 6 上に作製した。

(vii) 第 7 工程

本実施例の第 3 工程と同様にして、リン酸リチウムからなる固体電解質層 5 9 を正極層 5 7 上に作製した。

(viii) 第 8 工程

本実施例の第 4 工程と同様にして、リチウム金属からなる負極層 6 0 を固体電解質層 5 9 上に作製した。

(ix) 第 9 工程

本実施例の第 5 工程と同様にして、スパッタ法により、白金集電体層 5 1 および 5 6 と接触しないように膜厚  $0.5\ \mu\text{m}$  の白金集電体層 6 1 を作製した。

### 比較例 3

第 2 工程および第 6 工程において、rf マグネトロンスパッタ法でコバルト酸リチウムのみを白金集電体上に蒸着したこと以外、実施例 2 7 と同様の電池を作製した。この電池の正極層 5 2 および 5 7 は、リン酸

リチウムを全く含まず、正極層の膜厚は  $4.0 \mu\text{m}$  であった。比較例 3 の電池の容量は、実施例 27 の電池と同じとした。

### 実施例 27 および比較例 3 の電池の評価

#### (a) 評価方法

充電および放電の終止電圧をそれぞれ  $8.4 \text{ V}$  および  $6.0 \text{ V}$  としたこと以外、実施例 1～20 の場合と同様の方法で、各電池に対して充放電試験を行った。

#### (b) 評価結果

表 7 に実施例 27 および比較例 3 の電池における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 3 の電池の  $0.06 \text{ mA/cm}^2$  の電流モードでの放電容量を  $100\%$  とした場合の相対値とした。

表 7

電流モード	$0.15 \text{ mA/cm}^2$	$0.75 \text{ mA/cm}^2$	$1.50 \text{ mA/cm}^2$	$7.50 \text{ mA/cm}^2$
比較例 3	98 %	88 %	76 %	0 %
実施例 27	99 %	95 %	90 %	52 %

表 6 より、2 個の電池を直列に積層しても、実施例 8 の場合と同じように、比較例 3 に比べて放電容量が大幅に改善していた。

ここではスパッタ法を用いて第 1 電極を作製したが、化学的气相反応法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法を用いることもできる。

また、ここでは第 1 電極を正極層としたが、第 1 電極を負極層とした

比は、それぞれの r f パワー比を変化させて制御した。また、正極層の膜厚は 5.3  $\mu\text{m}$  であった。

## 実施例 29

以下に説明する試験電池を作製した。

ここで作製した電池は、実施例 8 の電池と実質的には同じものである。この電池の正極層は、体積百分率で 25 % のリン酸リチウムを含んでいる。ただし、第 1 電極である正極層中のリン酸リチウムと、固体電解質層とが接するように注意を払った。すなわち、正極層中のリン酸リチウムが、正極層の厚さ方向に伸びて、固体電解質層と連通したイオン伝導経路を形成するように注意を払って、r f マグネトロンスパッタ法により、コバルト酸リチウムとリン酸リチウムとを同時にスパッタした。正極層におけるコバルト酸リチウムとリン酸リチウムとの組成比は、それぞれの r f パワー比を変化させて制御した。また、正極層の膜厚は 5.3  $\mu\text{m}$  であった。

## 実施例 30

以下に説明する試験電池を作製した。

ここで作製した電池は、実施例 13 の電池と実質的には同じものである。この電池の正極層は、体積百分率で合計 25 % の白金およびリン酸リチウムを含んでいる。ただし、第 1 電極である正極層中の白金と第 1 集電体とが接し、正極層中のリン酸リチウムと固体電解質層とが接するように注意を払った。すなわち、正極層中の白金が、正極層の厚さ方向に伸びて、第 1 集電体と連通した電子伝導経路を形成し、正極層中のリン酸リチウムが、正極層の厚さ方向に伸びて、固体電解質層と連通したイオン伝導経路を形成するように注意を払って、r f マグネトロンスパ

ッタ法により、コバルト酸リチウムと白金とリン酸リチウムとを同時にスパッタした。正極層におけるコバルト酸リチウムと白金とリン酸リチウムとの組成比は、それぞれの rf パワー比を変化させて制御した。また、正極層の膜厚は 5.3  $\mu\text{m}$  であった。

#### 比較例 4

正極層の作製において、第 1 集電体である白金集電体層に正極層中の白金が接しないように、白金集電体層の付近ではコバルト酸リチウムのみをスパッタしたこと以外、実施例 28 と同様の正極層が体積百分率で 25% の白金を含む電池を作製した。正極層の膜厚は 5.3  $\mu\text{m}$  であった。

#### 比較例 5

正極層の作製において、固体電解質層に正極層中のリン酸リチウムが接しないように、固体電解質層の付近ではコバルト酸リチウムのみをスパッタしたこと以外、実施例 29 と同様の正極層が体積百分率で 25% のリン酸リチウムを含む電池を作製した。正極層の膜厚は 5.3  $\mu\text{m}$  であった。

#### 比較例 6

正極層の作製において、第 1 集電体である白金集電体層に正極層中の白金が接しないように、白金集電体層の付近ではコバルト酸リチウムのみをスパッタし、かつ、固体電解質層に正極層中のリン酸リチウムが接しないように、固体電解質層の付近ではコバルト酸リチウムのみをスパッタしたこと以外、実施例 30 と同様の正極層が体積百分率で合計 25% の白金とリン酸リチウムを含む電池を作製した。正極層の膜厚は

5.  $3 \mu\text{m}$ であった。

## 実施例 28 ～ 30 および比較例 4 ～ 6 の電池の評価

### (a) 評価方法

実施例 1 ～ 20 の場合と同様の方法で、各電池に対して充放電試験を行った。なお、実施例 28、実施例 29 および実施例 30 の電池の容量は、それぞれ比較例 4、比較例 5 および比較例 6 の電池の容量と同じとした。

### (b) 評価結果

表 8 に実施例 28 および比較例 4 の電池における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 4 の電池の  $0.06 \text{ mA/cm}^2$  の電流モードでの放電容量を 100 % とした場合の相対値とした。

表 8

電流モード	$0.15 \text{ mA/cm}^2$	$0.75 \text{ mA/cm}^2$	$1.50 \text{ mA/cm}^2$	$7.50 \text{ mA/cm}^2$
比較例 4	98 %	88 %	76 %	0 %
実施例 28	98 %	91 %	81 %	5 %

次に、表 9 に実施例 29 および比較例 5 の電池における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 5 の電池の  $0.06 \text{ mA/cm}^2$  の電流モードでの放電容量を 100 % とした場合の相対値とした。

表 9

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
比較例 5	98 %	91 %	82 %	11 %
実施例 29	99 %	95 %	90 %	52 %

次に、表 10 に実施例 30 および比較例 6 の電池における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 6 の電池の 0.06 mA/cm<sup>2</sup> の電流モードでの放電容量を 100 % とした場合の相対値とした。

表 10

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
比較例 6	98 %	91 %	82 %	8 %
実施例 30	99 %	94 %	88 %	40 %

表 8 ～ 10 のように、正極層中の電子伝導性材料が、正極層の厚さ方向に伸びて、第 1 集電体である白金集電体層と連通した電子伝導経路を形成している場合、ならびに正極層中のイオン伝導性材料が、正極層の厚さ方向に伸びて、固体電解質層と連通したイオン伝導経路を形成している場合には、そのような電子伝導経路および／またはイオン伝導経路が形成されていない場合に比べて、放電容量が改善していた。

ここではスパッタ法を用いて第 1 電極を作製したが、化学的気相反応法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法を用いることもできる。

また、ここでは第1電極を正極層としたが、第1電極を負極層とした場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは第1電極中にイオン伝導性材料を含ませているが、第1電極中に電子伝導性材料を含ませた場合や、第2電極中にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を含ませた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは基板としてシリコン基板、第1集電体および第2集電体として白金、第1電極材料としてコバルト酸リチウム、固体電解質としてリン酸リチウム、第2電極材料としてリチウム金属を用いたが、これら以外の材料を用いた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは正極層における白金および／またはリン酸リチウムの体積百分率を25体積%としたが、白金および／またはリン酸リチウムの体積百分率が、例えば5体積%以上50体積%以下であれば本発明の効果をを得ることができる。

### 実施例 3 I

以下に説明する試験電池を作製した。

図7に本実施例の電池の構造を示す。

#### (i) 第1工程

実施例1と同様にして、表面粗さが30nm以下である表面が酸化された鏡面シリコン基板70上に、rfマグネトロンスパッタ法で、膜厚0.5μmの白金集電体層71を作製した。

#### (ii) 第2工程

白金集電体層71上に、窓(10mm×10mm)を有するメタルマスクを被せた後、コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)と白金の2つのターゲットを用いたrfマグネトロンスパッタ法により、同時にコバルト

酸リチウムと白金をスパッタ（基板温度は200℃）し、電子伝導性材料（白金）73を含む正極層72を作製した。

この際、正極層中の白金73の量が、白金集電体層71からの距離が増加するに従って減少するように、同時にスパッタするコバルト酸リチウムと白金の体積比を時間とともに変化させた。具体的には、スパッタするコバルト酸リチウムと白金の量を初めはそれぞれ同体積とし、次第に白金の割合を減少させ、最終段階ではコバルト酸リチウムだけになるようにした。コバルト酸リチウムと白金との組成比は、それぞれのrfパワー比を変化させて制御した。また、正極層72中の白金73の体積百分率は25%となるようにした。正極層72の膜厚は5.3μmとした。

#### （iii）第3工程

実施例1と同様にして、リン酸リチウムをターゲットとしたrfマグネトロンスパッタ法で、正極層72上に膜厚1μmの固体電解質層74を作製した。

#### （iv）第4工程

実施例1と同様にして、抵抗加熱真空蒸着により、固体電解質層74上に膜厚3.0μmのリチウム金属からなる負極層75を作製した。

#### （v）第5工程

実施例1と同様にして、スパッタ法（基板温度は室温）により、膜厚0.5μmの白金集電体層76を作製した。

### 実施例32

以下に説明する試験電池を作製した。

図8に本実施例の電池の構造を示す。

#### （i）第1工程

実施例 1 と同様にして、表面粗さが 30 nm 以下である表面が酸化された鏡面シリコン基板 80 上に、rf マグネトロンスパッタ法で、膜厚 0.5  $\mu$ m の白金集電体層 81 を作製した。

(ii) 第 2 工程

白金集電体層 81 上に、窓 (10 mm  $\times$  10 mm) を有するメタルマスクを被せた後、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) とリン酸リチウムの 2 つのターゲットを用いた rf マグネトロンスパッタ法により、同時にコバルト酸リチウムとリン酸リチウムをスパッタ (基板温度は 200  $^{\circ}\text{C}$ ) し、イオン伝導性材料 (リン酸リチウム) 83 を含む正極層 82 を作製した。

この際、正極層中のリン酸リチウム 83 の量が、白金集電体層 81 からの距離が増加するに従って増加するように、同時にスパッタするコバルト酸リチウムとリン酸リチウムの体積比を時間とともに変化させた。具体的には、コバルト酸リチウムだけのスパッタから開始し、次第にリン酸リチウムの割合を増加させ、最終段階ではリン酸リチウムとコバルト酸リチウムの同体積のスパッタになるようにした。コバルト酸リチウムとリン酸リチウムとの組成比は、それぞれの rf パワー比を変化させて制御した。また、正極層 82 中のリン酸リチウム 83 の体積百分率は 25 % となるようにした。正極層 82 の膜厚は 5.3  $\mu$ m とした。

(iii) 第 3 工程

実施例 1 と同様にして、リン酸リチウムをターゲットとした rf マグネトロンスパッタ法で、正極層 82 上に膜厚 1  $\mu$ m の固体電解質層 84 を作製した。

(iv) 第 4 工程

実施例 1 と同様にして、抵抗加熱真空蒸着により、固体電解質層 84 上に膜厚 3.0  $\mu$ m のリチウム金属からなる負極層 85 を作製した。

(v) 第5工程

実施例1と同様にして、スパッタ法（基板温度は室温）により、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ の白金集電体層86を作製した。

実施例33

以下に説明する試験電池を作製した。

図9に本実施例の電池の構造を示す。

(i) 第1工程

実施例1と同様にして、表面粗さが $30\text{nm}$ 以下である表面が酸化された鏡面シリコン基板90上に、rfマグネトロンスパッタ法で、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ の白金集電体層91を作製した。

(ii) 第2工程

白金集電体層91上に、窓（ $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ ）を有するメタルマスクを被せた後、コバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）と白金とリン酸リチウムの3つのターゲットを用いたrfマグネトロンスパッタ法により、同時にコバルト酸リチウムと白金とリン酸リチウムをスパッタ（基板温度は $200^\circ\text{C}$ ）し、電子伝導性材料（白金）93aおよびイオン伝導性材料（リン酸リチウム）93bを含む正極層92を作製した。

この際、正極層中の白金93aの量が、白金集電体層91からの距離が増加するに従って減少するように、また、正極層中のリン酸リチウム93bの量が、白金集電体層91からの距離が増加するに従って増加するように、同時にスパッタするコバルト酸リチウムと白金とリン酸リチウムの体積比を時間とともに変化させた。具体的には、コバルト酸リチウムと白金だけの体積比3：1のスパッタから開始し、次第に白金の割合を減少させるとともにリン酸リチウムの割合を増加させ、最終段階ではコバルト酸リチウムとリン酸リチウムだけの体積比3：1のスパッタ

になるようにした。コバルト酸リチウムと白金とリン酸リチウムとの組成比は、それぞれの r f パワー比を変化させて制御した。また、正極層 9 2 中の白金 9 3 a とリン酸リチウム 9 3 b との合計の体積百分率は 2 5 % となるようにした。正極層 9 2 の膜厚は 5 . 3  $\mu$  m とした。

#### (iii) 第 3 工程

実施例 1 と同様にして、リン酸リチウムをターゲットとした r f マグネトロンスパッタ法で、正極層 9 2 上に膜厚 1  $\mu$  m の固体電解質層 9 4 を作製した。

#### (iv) 第 4 工程

実施例 1 と同様にして、抵抗加熱真空蒸着により、固体電解質層 9 4 上に膜厚 3 . 0  $\mu$  m のリチウム金属からなる負極層 9 5 を作製した。

#### (v) 第 5 工程

実施例 1 と同様にして、スパッタ法（基板温度は室温）により、膜厚 0 . 5  $\mu$  m の白金集電体層 9 6 を作製した。

### 実施例 3 1 ~ 3 3 の電池の評価

#### (a) 評価方法

実施例 1 ~ 2 0 の場合と同様の方法で、各電池に対して充放電試験を行った。なお、実施例 3 1、実施例 3 2 および実施例 3 3 の電池の容量は、それぞれ実施例 3（正極層が体積百分率で 2 5 % の白金を含む）、実施例 8（正極層が体積百分率で 2 5 % のリン酸リチウムを含む）および実施例 1 3（正極層が体積百分率で合計 2 5 % の白金およびリン酸リチウムを含む）の電池の容量と同じとした。

#### (b) 評価結果

表 1 1 に実施例 3 1 および実施例 3 の電池における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 1 の電池の

0.06 mA/cm<sup>2</sup>の電流モードでの放電容量を100%とした場合の相対値とした。

表 1 1

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
実施例 3	98 %	91 %	81 %	5 %
実施例 3 1	98 %	92 %	83 %	16 %

次に、表 1 2 に実施例 3 2 および実施例 8 の電池における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 1 の電池の 0.06 mA/cm<sup>2</sup>の電流モードでの放電容量を100%とした場合の相対値とした。

表 1 2

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
実施例 8	99 %	95 %	90 %	52 %
実施例 3 2	99 %	96 %	92 %	59 %

次に、表 1 3 に実施例 3 3 および実施例 1 3 の電池における電流モードと放電容量との関係を示した。ここでのパーセント表示は、比較例 1 の電池の 0.06 mA/cm<sup>2</sup>の電流モードでの放電容量を100%とした場合の相対値とした。

表 1 3

電流モード	0.15 mA/cm <sup>2</sup>	0.75 mA/cm <sup>2</sup>	1.50 mA/cm <sup>2</sup>	7.50 mA/cm <sup>2</sup>
実施例 1 3	99 %	94 %	88 %	40 %
実施例 3 3	99 %	95 %	90 %	48 %

表 1 1 ～ 1 3 のように、電子伝導経路を形成する白金の量が、第 1 集電体側から他方に向かって減少している場合、ならびにイオン伝導経路を形成するリン酸リチウムの量が、固体電解質層側から他方に向かって減少している場合には、そのような傾斜を有さない場合に比べて、放電容量が改善していた。

ここではスパッタ法を用いて第 1 電極を作製したが、化学的気相反応法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法を用いることもできる。

また、ここでは第 1 電極を正極層としたが、第 1 電極を負極層とした場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは第 1 電極中にイオン伝導性材料を含ませているが、第 1 電極中に電子伝導性材料を含ませた場合や、第 2 電極中にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を含ませた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは基板としてシリコン基板、第 1 集電体および第 2 集電体として白金、第 1 電極材料としてコバルト酸リチウム、固体電解質としてリン酸リチウム、第 2 電極材料としてリチウム金属を用いたが、これら以外の材料を用いた場合にも同様の効果が得られると考えられる。

また、ここでは正極層における白金および／またはリン酸リチウムの体積百分率を 25 体積％としたが、白金および／またはリン酸リチウム

の体積百分率が、例えば 5 体積%以上 50 体積%以下であれば本発明の効果を得ることができる。

また、ここでは正極層中の白金および／またはリン酸リチウムの量の傾斜を数式 1～4 を用いて表したが、その他の式または傾斜状態を採用することもできる。

#### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、二次電池、特に全固体型薄膜リチウム二次電池において、第 1 電極および／または第 2 電極が、電極材料以外にイオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を有することから、充放電特性を損ねることなく薄膜電極の厚さを厚くすることができ、電池容量を大幅に大きくすることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 基板、第1集電体、第1電極、固体電解質、第2電極および第2集電体からなり、

前記基板上には、前記第1電極の集電体となる前記第1集電体が設けられており、

前記第1集電体上には、前記第1電極が設けられており、

前記第1電極上には、前記固体電解質が設けられており、

前記固体電解質上には、前記第2電極が設けられており、

前記第2電極上には、前記第2電極の集電体となる前記第2集電体が設けられており、

前記第1電極および前記第2電極よりなる群から選ばれた少なくとも1つの電極が、イオン伝導性材料および電子伝導性材料よりなる群から選ばれた少なくとも1種の材料を含む二次電池。

2. 前記少なくとも1つの電極における前記材料の体積百分率が5体積%以上50体積%以下である請求の範囲第1項記載の二次電池。

3. 前記少なくとも1つの電極が、その電極の集電体との接触面および前記固体電解質との接触面の少なくとも一方に沿って形成された1つ以上の溝を有し、前記少なくとも1種の材料が、前記溝の内部に充填されている請求の範囲第1項記載の二次電池。

4. 前記少なくとも1つの電極が、少なくとも前記イオン伝導性材料を含み、前記イオン伝導性材料が、その電極の厚さ方向に伸びて、前記固体電解質と連通したイオン伝導経路を少なくとも1つ形成している請求の範囲第1項記載の二次電池。

5. 前記少なくとも1つの電極が、少なくとも前記電子伝導性材料を含み、前記電子伝導性材料が、その電極の厚さ方向に伸びて、その電極の

集電体と連通した電子伝導経路を少なくとも1つ形成している請求の範囲第1項記載の二次電池。

6. 前記イオン伝導経路を形成する前記イオン伝導性材料の量が、前記固体電解質側から他方に向かって減少している請求の範囲第4項記載の二次電池。

7. 前記電子伝導経路を形成する前記電子伝導性材料の量が、前記集電体側から他方に向かって減少している請求の範囲第5項記載の二次電池。

8. (1) 基板上に、第1集電体を形成する第1工程、

(2) 前記第1集電体上に、第1電極を形成する第2工程、

(3) 前記第1電極上に、固体電解質を形成する第3工程、

(4) 前記固体電解質上に、第2電極を形成する第4工程、および

(5) 前記第2電極上に、第2集電体を形成する第5工程からなり、

前記第1工程から第5工程が、それぞれ独立に、化学的気相反応法、スパッタ法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、あるいはレーザーアブレーション法を採用するものであり、

少なくとも前記第2工程が、第1電極材料と、イオン伝導性材料および/または電子伝導性材料とを、交互または同時に、前記第1集電体上に堆積させることにより、前記第1電極を形成する工程であるか、もしくは、少なくとも前記第4工程が、第2電極材料と、イオン伝導性材料および/または電子伝導性材料とを、交互または同時に、前記固体電解質上に堆積させることにより、前記第2電極を形成する工程である二次電池の製造方法。

9. 少なくとも前記第2工程が、前記第1集電体上に、前記第1電極材料を溝が形成されるように堆積させる工程2aと、続いて前記溝の内部に前記イオン伝導性材料および/または電子伝導性材料を充填する工程2bとからなるか、もしくは、少なくとも前記第4工程が、前記固体電

解質上に前記第 2 電極材料を溝が形成されるように堆積させる工程 4 a と、続いて前記溝の内部に前記イオン伝導性材料および／または電子伝導性材料を充填する工程 4 b とからなる請求の範囲第 8 項記載の二次電池の製造方法。

10. 前記工程 2 b および／または前記工程 4 b の後、さらに電極の表面を平坦化する工程を有する請求の範囲第 9 項記載の二次電池の製造方法。

11. 前記二次電池が全固体型薄膜リチウム二次電池である請求の範囲第 1 項記載の二次電池。

12. 前記二次電池が全固体型薄膜リチウム二次電池である請求の範囲第 8 項記載の二次電池の製造方法。

FIG. 2

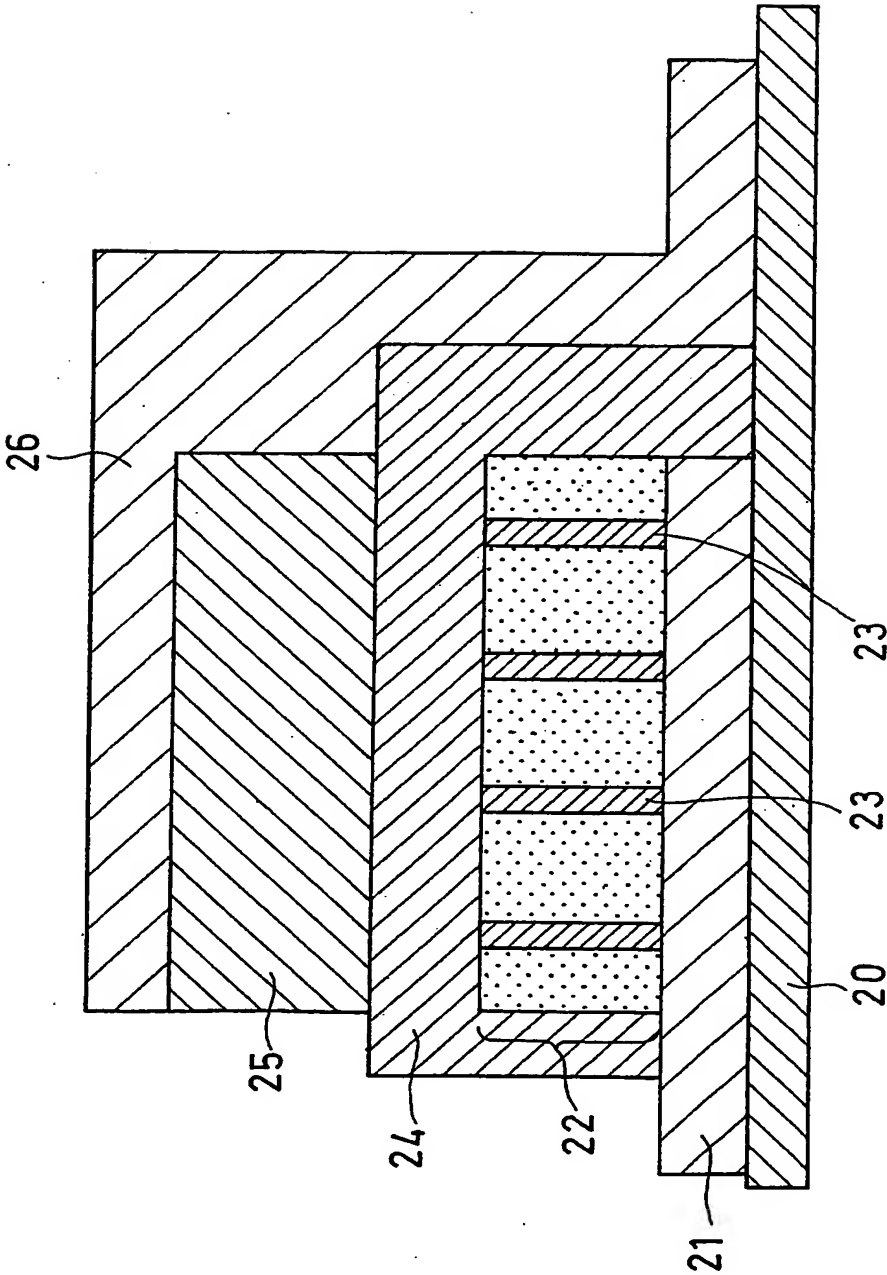


FIG. 3

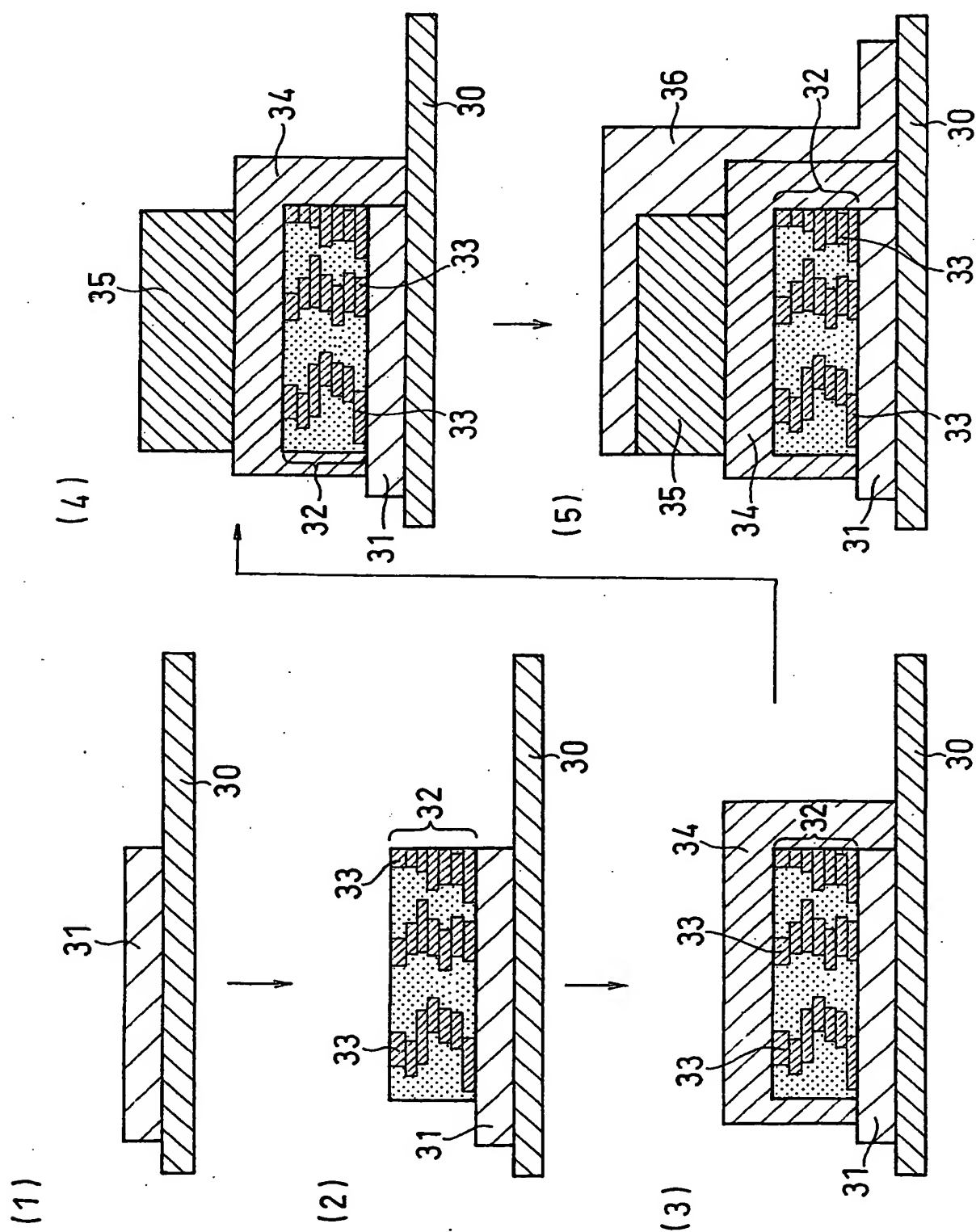


FIG. 4

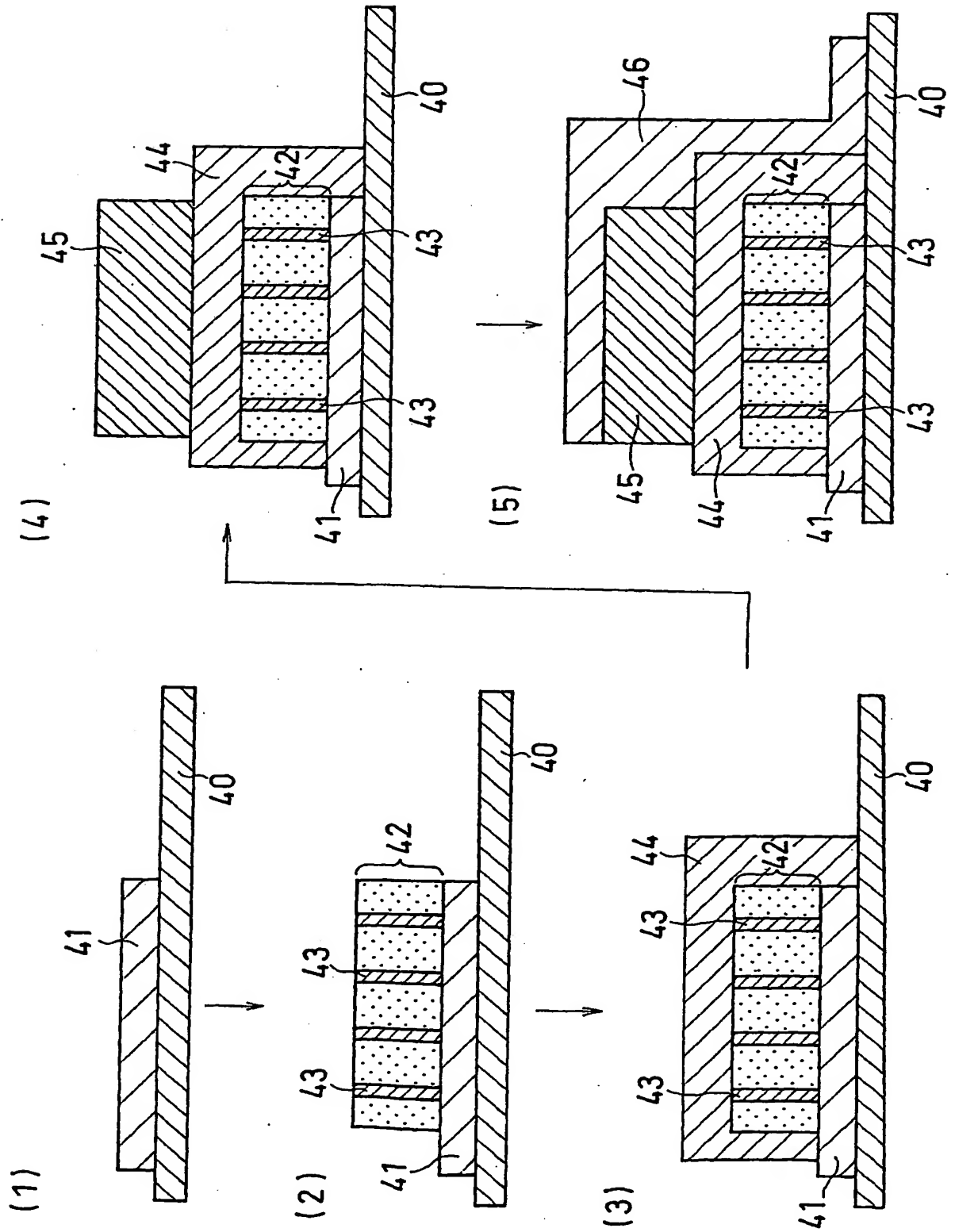


FIG. 5

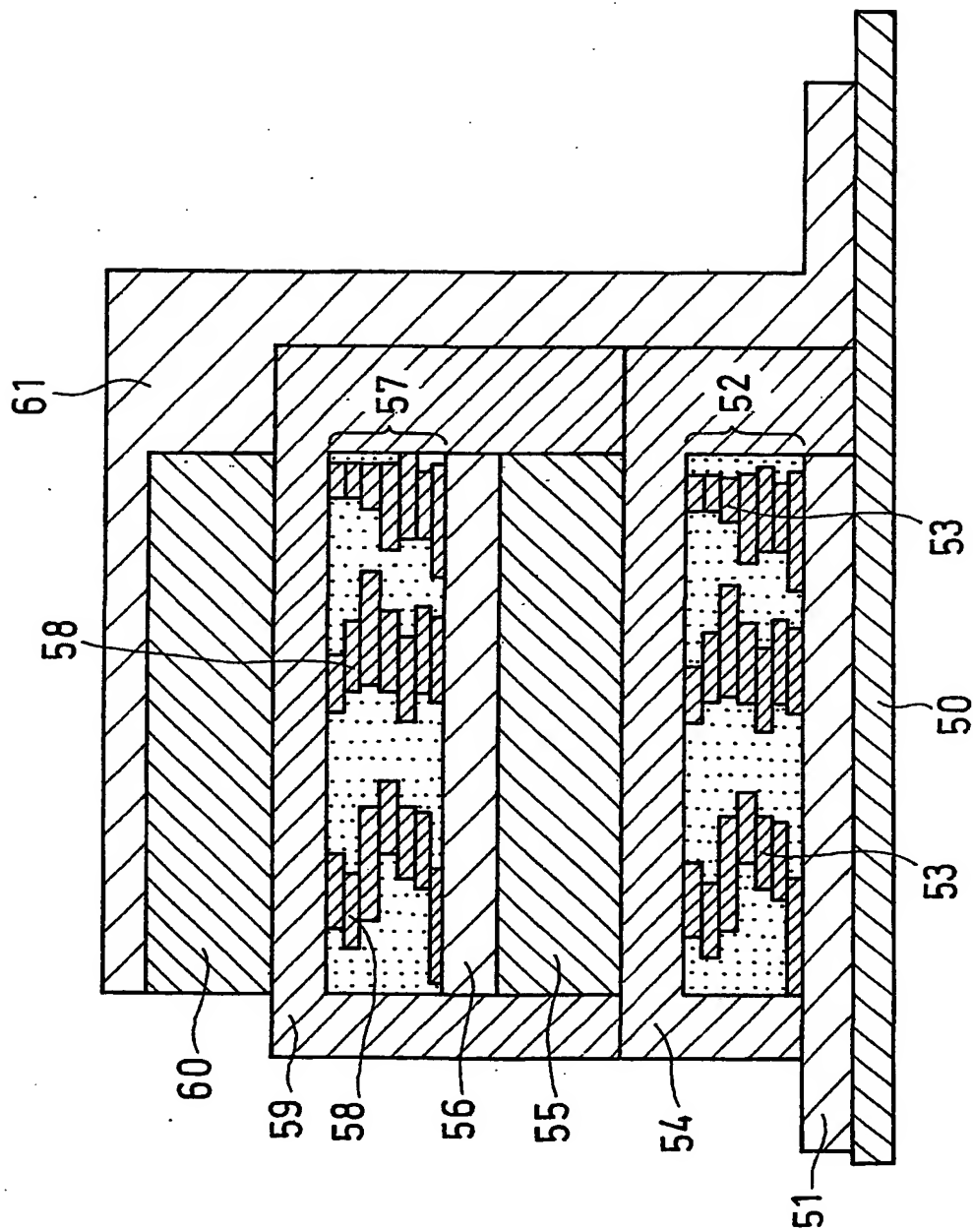


FIG. 6

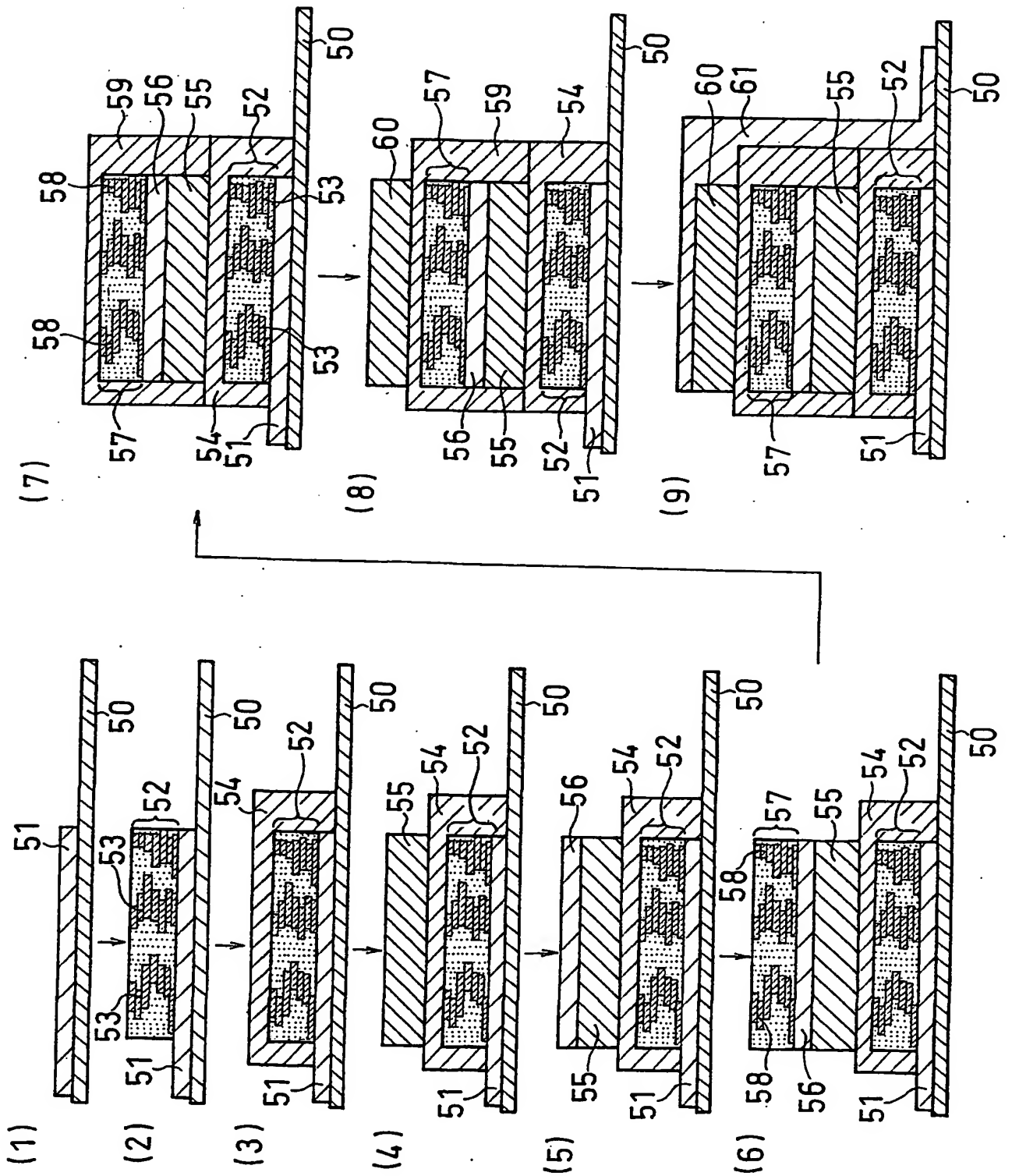


FIG. 7

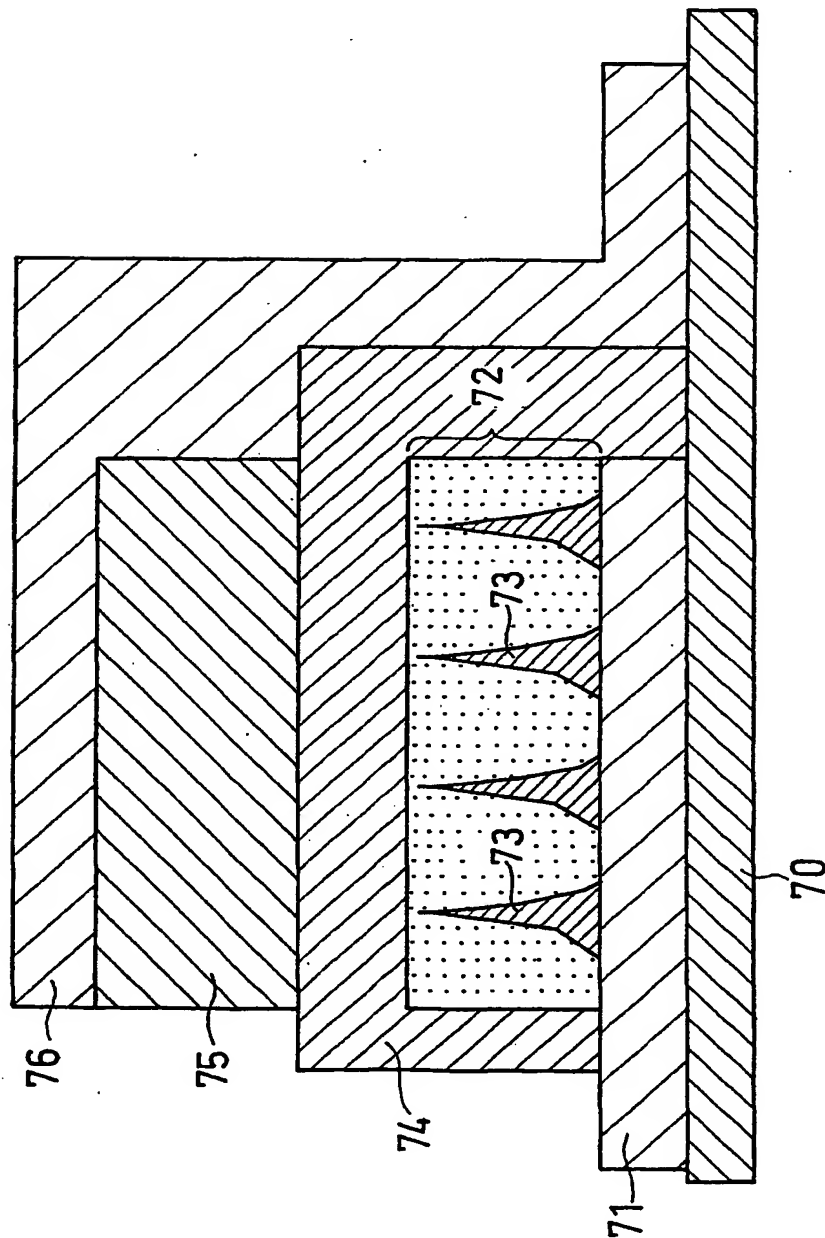


FIG. 8

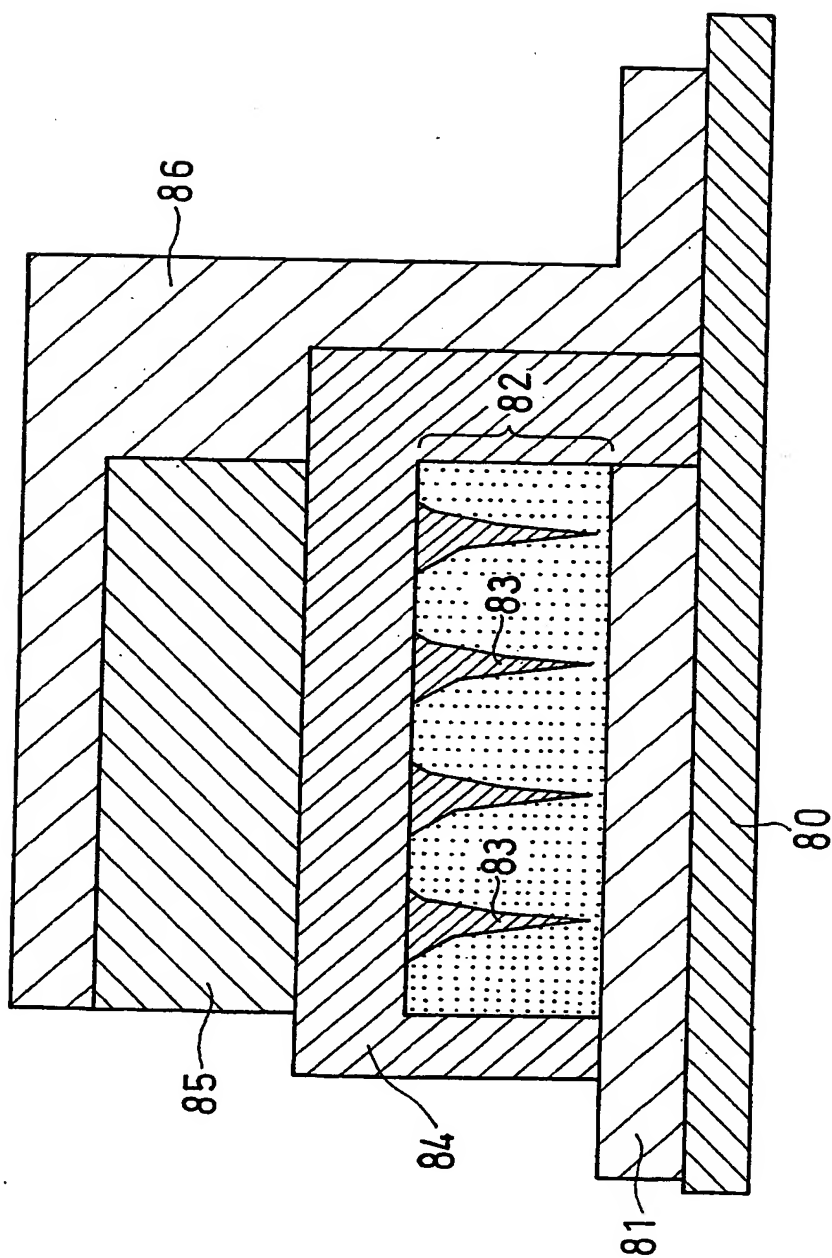
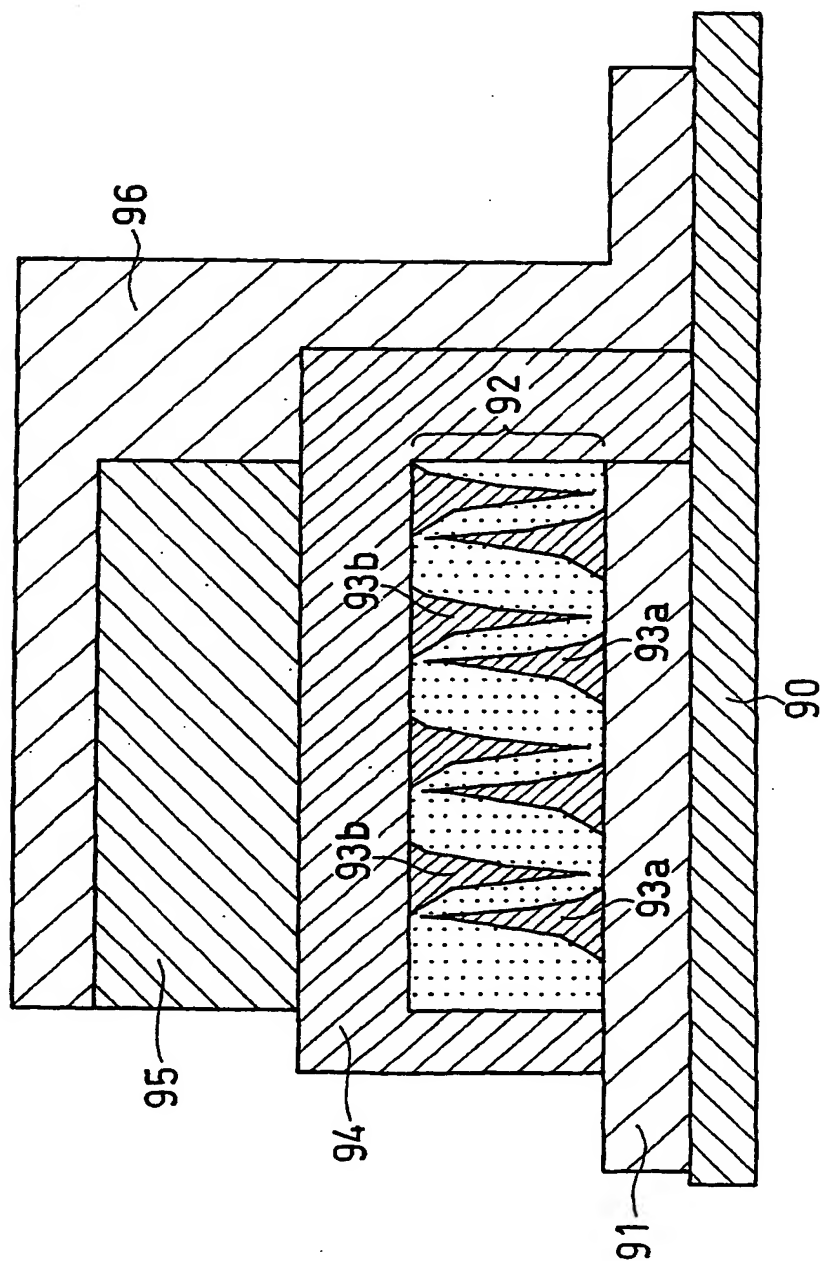


FIG. 9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04005

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/62, 10/40, 4/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/62, 10/40, 4/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-284130 A (NEC Corp.), 23 October, 1998 (23.10.98), Claim 4; Fig. 3 (Family: none)	1, 2, 11 3-10, 12
Y A	JP 07-211320 A (Yuasa Corp.), 11 August, 1995 (11.08.95), Claims 1, 2 (Family: none)	1, 2, 11 3-10, 12
Y A	JP 2001-15162 A (Sony Corp.), 19 January, 2001 (19.01.01), Claim 1 (Family: none)	1, 2, 11 3-10, 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
27 May, 2002 (27.05.02)

Date of mailing of the international search report  
11 June, 2002 (11.06.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04005

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-102056 A (Kyocera Corp.), 13 April, 2001 (13.04.01), Par. Nos. [0053], [0054] (Family: none)	1, 2, 11 3-10, 12
P, Y P, A	JP 2001-210360 A (Kyocera Corp.), 03 August, 2001 (03.08.01), Par. Nos. [0022] to [0024] (Family: none)	1, 2, 11 3-10, 12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 4/62, 10/40, 4/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 4/62, 10/40, 4/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 10-284130 A (日本電気株式会社), 1998. 10. 23, 請求項4, 図3, (ファミリーなし)	1, 2, 11 3~10, 12
Y A	JP 07-211320 A. (株式会社ユアサコーポレーション), 1995. 08. 11, 請求項1, 2, (ファミリーなし)	1, 2, 11 3~10, 12
Y A	JP 2001-15162 A (ソニー株式会社), 2001. 01. 19, 請求項1, (ファミリーなし)	1, 2, 11 3~10, 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 05. 02

国際調査報告の発送日

11.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4 X

3 1 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-102056 A (京セラ株式会社), 2001. 04. 13, 【0053】, 【0054】, (ファミリーなし)	1, 2, 11 3~10, 12
P, Y P, A	JP 2001-210360 A (京セラ株式会社), 2001. 08. 03, 【0022】 ~ 【0024】, (ファミリーなし)	1, 2, 11 3~10, 12